

Recording medium, and ink-jet printing process and image forming process using the same

Patent Number: ☐ EP0819546, B1
Publication date: 1998-01-21
Inventor(s): SATO YUKO (JP); HIGUMA MASAHIKO (JP); MORIYA KENICHI (JP)
Applicant(s): CANON KK (JP)
Requested Patent: ☐ JP10095164
Application Number: EP19970111636 19970709
Priority Number(s): JP19960189324 19960718; JP19970101758 19970418
IPC Classification: B41M5/00
EC Classification: B41M5/00J6
Equivalents: DE69703272D, DE69703272T, ☐ US5985453
Cited patent(s): EP0627324; EP0365307; US4371582; US4830911; EP0678397; EP0545470

Abstract

Disclosed herein is a printing medium, comprising a base material and an ink-receiving layer provided on at least one side of the base material, wherein the ink-receiving layer comprises, in combination as essential components, a hydrophilic resin and a cationic compound comprising both structural units of the formulae (I) and (II) wherein R1, R2, R4 and R5 are independently hydrogen or an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms, R3 is a phenyl, naphthyl, benzyl or phenethyl group, R6 is an alkyl group the main chain of which has 10 to 30 carbon atoms, and X<-> is a halide ion selected from the group consisting of chloride, bromide and iodide ions, a sulfate ion, an alkylsulfate ion selected from the group consisting of methylsulfate and ethylsulfate ions, an alkyl- or arylsulfonate ion, or an acetate ion, and the cationic compound is used in combination in a proportion of 1 to 40 parts by weight per 100 parts by weight of the hydrophilic resin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-95164

(43)公開日 平成10年(1998)4月14日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

B 0 5 D 5/04

B 0 5 D 5/04

D 2 1 H 27/00

D 2 1 H 5/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-101758

(22)出願日 平成9年(1997)4月18日

(31)優先権主張番号 特願平8-189324

(32)優先日 平8(1996)7月18日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 森屋 研一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 佐藤 裕子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 日隈 昌彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

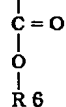
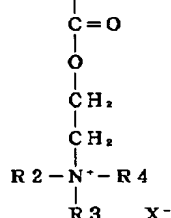
(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

(54)【発明の名称】 記録媒体、これを用いたインクジェット記録方法及び画像形成方法

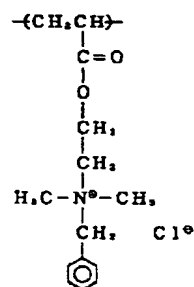
(57)【要約】 (修正有)

【課題】 インク吸収性に優れ、画像の濃度が高く、印字後、高温高湿下に長期間放置した場合でも画像にしみ等の変化がない記録媒体を提供する。

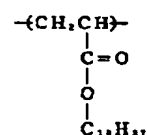
【解決手段】 基材の少なくとも一方の面に設けたインク受容層を有する記録媒体において、前記インク受容層が、水性樹脂と少なくとも下記に示す構造単位 (I) 及び (II) を含むカチオン性化合物を必須成分として含有し、且つ前記水性樹脂とカチオン性化合物の併用割合が、重量比率で水性樹脂100部に対して1部以上40部以下であることを特徴とする記録媒体である。

(I) $\text{-(CH}_2\text{CR1)-}$ (II) $\text{-(CH}_2\text{CR5)-}$ 

(I)

C1⁹

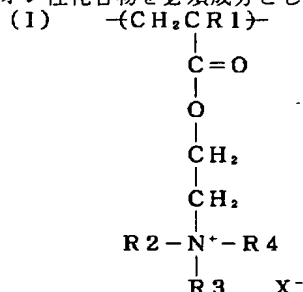
(II)



上記 (I) 及び (II) の具体例としては、

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも一方の面に設けたインク受容層を有する記録媒体において、前記インク受容層が、水性樹脂と少なくとも下記に示す構造単位（I）及び（II）を併有するカチオン性化合物を必須成分とし



（但し、R 1、R 2、R 4、R 5は独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基、R 3はフェニル基、ナフチル基、ベンジル基又はフェネチル基、R 6は主鎖が炭素原子数10以上30以下のアルキル基、Xは塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンからなるハロゲンイオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオンからなるアルキル硫酸イオン、アルキル或いはアリアルスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す）

【請求項2】 前記カチオン性化合物中の（I）の占める割合が重量基準で60%以上95%以下であり、且つ（II）の占める割合が重量基準で5%以上40%以下である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項3】 前記カチオン性化合物中の（I）の占める割合が重量基準で70%以上95%以下であり、且つ（II）の占める割合が重量基準で5%以上30%以下である請求項2に記載の記録媒体。

【請求項4】 前記カチオン性化合物中の（I）の占める割合が重量基準で75%以上95%以下であり、且つ（II）の占める割合が重量基準で5%以上25%以下である請求項3に記載の記録媒体。

【請求項5】 前記カチオン性化合物中、R 3がベンジル基であり、R 6が炭素原子数12～18のアルキル基である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項6】 前記カチオン性化合物の重量平均分子量が10000以上50000以下である請求項1に記載の記録媒体。

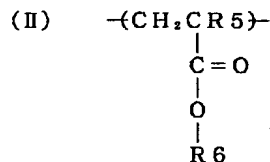
【請求項7】 前記カチオン性化合物の重量平均分子量が10000以上20000以下である請求項6に記載の記録媒体。

【請求項8】 前記カチオン性化合物の重量平均分子量が10000以上10000以下である請求項7に記載の記録媒体。

【請求項9】 前記水性樹脂として、ポリビニルアルコール及びその変性物、ポリウレタン、ポリビニルピロリドン及びその変性物、セルロース及びその変性物、ポリエステル、ポリエステルとポリウレタンの共重合体の少

て含有し、且つ前記水性樹脂とカチオン性化合物の併用割合が重量比率で、水性樹脂100部に対して1部以上40部以下であることを特徴とする記録媒体。

【外1】



なくとも1種を含む請求項1に記載の記録媒体。

【請求項10】 前記水性樹脂が、ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール及びアセタール変性ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリエステル、ポリウレタンとポリエステルの共重合体から選択される請求項9に記載の記録媒体。

【請求項11】 水性樹脂100重量部に対して、カチオン性化合物が5重量部以上30重量部以下である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項12】 水性樹脂100重量部に対して、カチオン性化合物が5重量部以上25重量部以下である請求項11に記載の記録媒体。

【請求項13】 基材がプラスチックフィルム或いはレジコート紙である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項14】 インクジェット記録用である請求項1乃至13のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項15】 請求項1乃至14に記載の記録媒体に、記録信号に従って記録ヘッドのオリフィスからインクを吐出させて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項16】 インクの液媒体成分が、水及び水溶性有機溶剤を主体に組成されたものである請求項15に記載のインクジェット記録方法。

【請求項17】 インクがシアン、マゼンタ、イエロー及びブラックインクである請求項15に記載のインクジェット記録方法。

【請求項18】 インクの吐出を熱エネルギーの作用により行う請求項15に記載のインクジェット記録方法。

【請求項19】 請求項1乃至14に記載の記録媒体に、水性インクを付与して画像を形成することとを特徴とする画像形成方法。

【請求項20】 インクの液媒体成分が、水及び水溶性有機溶剤を主体に組成されたものである請求項19に記載の画像形成方法。

【請求項21】 インクがシアン、マゼンタ、イエロー及びブラックインクである請求項19に記載の画像形成

方法。

【請求項 22】 インクの吐出を熱エネルギーの作用により行う請求項 19 に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録に好適に用いられる記録媒体、これを用いたインクジェット記録方法及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、種々のインク吐出方式、例えば、静電吸引方式、圧電素子を用いてインクに機械的振動または変位を与える方式、インクを加熱して発泡させその圧力を利用する方式等により、インクの小滴を発生、飛翔させ、それらの一部もしくは全部を紙あるいはインク受容層を塗工したプラスチックフィルムなどの記録媒体に付着させて記録を行なうものであるが、騒音の発生が少なく、高速印字、多色印字を行うことが可能な印字方式として注目されている。

【0003】インクジェット記録方式に用いられるインクとしては、安全性、記録特性等の面から主に水を主成分とするものが使用され、ノズルの目詰まり防止及び吐出安定性向上のために多価アルコール類等の水溶性有機溶剤が添加されている場合が多い。

【0004】従来インクジェット記録に用いられる記録媒体として、たとえば、特開昭 57-36692 号公報には 3 級アミノ基又は 4 級アンモニウム基を有するモノマーとの共重合体からなる水不溶性ポリマーラテックスを含む記録シートが、特開昭 58-177390 号公報には第 4 級アンモニウム塩型の導電剤を含む記録シートが、特開昭 59-20696 号公報にはジアリルギラルキルアンモニウムハライドを含む記録シートが、特開昭 59-146889 号公報にはジシアンジアミドホルマリン縮合物を含む記録シートが記載されている。

【0005】また、特開昭 61-277484 号公報には 4 級カチオン又はアミン化合物を含む記録シートが、特開昭 62-174184 号公報にはポリアリルアミン塩酸塩を含む記録シートが、特開昭 59-198186 号公報にはポリエチレンイミンの有機酸塩を含む記録シートが、特開昭 59-198188 号公報にはポリエチレンイミンの 4 級化合物を含む記録シートが、特開昭 63-280681 号公報にはポリ（ジアルカノールアリルアミン）誘導体を含む記録シートが、特開昭 63-115780 号公報には（メタ）アクリル酸アルキル 4 級アンモニウム塩を骨格とした重合体或いは（メタ）アクリルアミドアルキル 4 級アンモニウム塩を骨格とした重合体を含む記録シートが、特開平 7-61113 号公報にはポリビニルアセタール樹脂とカチオン性化合物を必須成分とする記録媒体がそれぞれ記載されている。

【0006】さらにまた、特開平 8-108618 号公報にはベンジル基を有する（メタ）アクリル酸アルキル

第 4 級アンモニウム塩或いはベンジル基を有する（メタ）アクリルアミドアルキル第 4 級アンモニウム塩を骨格とする重合体を有効成分とするインクジェット記録用添加物の提案もなされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】近年、記録の高速化、多色化などインクジェット記録装置の性能の向上に伴い、インクジェット用記録媒体に対しても、より高度で広範な特性が要求されている。中でも、次に挙げる 5 項目については特に要求が高いものである。

（1）高温高湿下に置かれた印刷画像が長期保存に安定で画像に変化がないこと。

（2）印刷画像の印字部が耐光性に優れていること。

（3）インクの吸収能力が高いこと（吸収容量が大きく、吸収時間が速い）。

（4）ドットの光学濃度が高く、ドット周辺がぼけないこと。

（5）インク受容層及び印字部が耐水性に優れていること。

その他にも、

（6）インク受容層と基材とが密着性に優れていること、

（7）ドット形状が真円に近く、その周辺が滑らかであること、

（8）記録シートが温度、湿度の変化で特性の変化が小さく、カールをおこさないこと、

（9）ブロッキングをおこさないこと、

（10）記録媒体自体が長期保存に安定で変質しないこと（特に、高温高湿環下）、などの特性を同時に満足させることが要求される。

【0008】また、OHP 用記録シート等においては、さらに記録シート自体が透明性に優れていること、すなわち、基材であるフィルムのみならずインク受容層の透明性が優れていることも重ねて要求される。

【0009】一方、白色フィルムやレジンコート紙などの白色基材においても、基材自身の白色度や光沢感を損なわない為にもインク受容層の透明性が優れていることが要求される。特に、光沢度については、未印字部の光沢度の高さは当然のこととして、印字部における光沢度の高さも必要とされている。

【0010】これらの諸特性はしばしばトレードオフの関係にあり、従来公知の技術では、これらを同時に満足させることは困難であった。

【0011】とりわけ、インクジェット技術の汎用化が進み、様々な場所で印刷、保管、掲示などされる機会が増加してきている。そこで、印刷記録した画像が温度や湿度、太陽光などで変色したり、滲んだりすることが深刻な問題となっている。

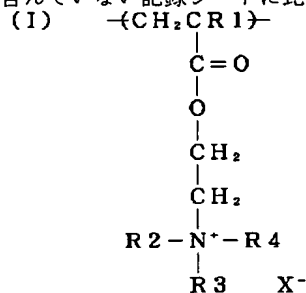
【0012】また、インクジェット記録した画像を銀塩写真に近づけるためにも、発色性が一層鮮やかである記

録媒体が要求されてきている。

【0013】例えば、例示した従来技術の記録媒体として、特開昭57-36692号公報、特開昭58-177390号公報、特開昭59-20696号公報、特開昭59-146889号公報、特開昭61-277484号公報、特開昭62-174184号公報、特開昭59-198186号公報、特開昭59-198188号公報、特開昭63-280681号公報、特開昭63-115780号公報、特開平7-61113号公報などで提案されているカチオン性化合物を含む記録シートは、インクジェット記録した際、未添加の記録シートと比べ画像の耐水性の大幅な向上が認められるが、染料の種類による差異は多少あるものの、インクジェットによる印字部の色相が変化し本来染料が持つ色相と大きくかけ離れたり、暗く沈んだ鮮明性の劣る画像になってしまう。その理由としては、カチオン性化合物と染料がイオン結合した際に大きな高分子錯体を作り、染料の集合状態が変化し染料固有の光の吸収スペクトルが変化してしまうためと考えられる。さらに、OHPシート等のように支持体上にインク受容層を設けている記録シートにおいては、提案されているようなカチオン性化合物を用いた場合でさえ、高温高湿環境（例えば30℃/80%）に放置した際には、印字した画像が滲んでしまう。

【0014】また、近年のインクジェット記録方法における記録密度の増加、すなわちインク付与量の増加に伴い、高温高湿環境（例えば30℃/80%）に放置した際の画像の滲みが、従来では十分に満足できるレベルであったものが、現状では満足できないものになってきている。

【0015】さらに、これら提案されてきた記録シートでは、カチオン性化合物を含んでいない記録シートに比



（但し、R1、R2、R4、R5は独立には水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基、R3はフェニル基、ナフチル基、ベンジル基又はフェネチル基、R6は主鎖が炭素原子数10以上30以下のアルキル基、Xは塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンからなるハロゲンイオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオンからなるアルキル硫酸イオン、アルキル或いはアリールスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す）

【0021】

【発明の実施の形態】本発明者等は、インクジェット記

べ著しく耐光性が悪く、改善の必要性が指摘されている。

【0016】また、特開平8-108618号公報で提案されているインクジェット記録用添加物を水性樹脂に混合し、透明なPETフィルム上にインク受容層を有するインクジェット用記録媒体を調製しインクジェット記録した際に、発色性、耐光性は十分に満足できるものであるが、高温高湿環境（例えば30℃/80%）に放置した際のインクジェット記録した画像の滲みについては十分には満足できるものではない。

【0017】そこで本発明の目的は、上記した諸特性をバランス良く同時に満足する記録媒体を提供することであり、とりわけ印字後、高温高湿下に長期間放置した場合でも画像に滲み等の変化がなく、併せて、カチオン性化合物を含んでいない記録媒体に比べて耐光性に優れる記録媒体を提供することであり、さらにこれを用いたインクジェット記録方法及び画像形成方法を提供することである。

【0018】

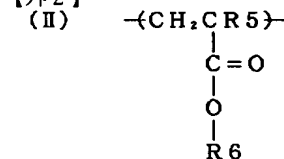
【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

【0019】即ち、基材の少なくとも一方の面に設けたインク受容層を有する記録媒体において、前記インク受容層が、水性樹脂と少なくとも下記に示す構造単位

(I) 及び (II) を併有するカチオン性化合物を必須成分として含有し、且つ前記水性樹脂とカチオン性化合物の併用割合が、重量比率で水性樹脂100部に対して1部以上40部以下であることを特徴とする記録媒体である。

【0020】

【外2】

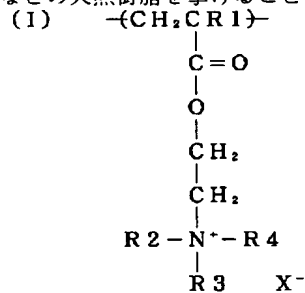


録に適した記録紙、光沢のある写真調の記録媒体の開発を行う中で、前記組成物を被覆してなる記録媒体が、インク吸収容量、インク定着性、耐ブロッキング性、耐水性、耐指紋性などに極めて優れた性能を有し、さらにドットが鮮明でシャープで画像品位にも優れ、温度湿度の環境条件の変化に対しても性能の変化が小さく、とりわけ、高温高湿環境下における長期保存に安定な画像を形成可能なこと（画像保存性）、透明性基材を用いた場合の透明性、OHP適性にも優れ、白色フィルム・レジコート紙などの白色基材を用いた場合の白色度や光沢度

の低下といった弊害を起こさず、印字部における高光沢度の実現が可能であり、カチオン性化合物を含んでいるにも関わらず耐光性の低下、発色性の低下といった弊害を起こさないなどの効果を見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0022】次に、好ましい実施態様を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

【0023】本発明で使用する第一の化合物としての水性樹脂とは、いわゆる水性インクを受容でき、水性インクに対して溶解性或いは親和性を示す水溶性樹脂または水分散性樹脂であり、水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール及びアニオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アセタール変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコールの変性物；ポリウレタン；ポリビニルピロリドン及びポリビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体、ビニルピロリドンとジメチルアミノエチル・メタクリル酸の共重合体、四級化したビニルピロリドンとジメチルアミノエチル・メタクリル酸の共重合体、ビニルピロリドンとメタクリルアミドプロビル塩化トリメチルアンモニウムの共重合体などのポリビニルピロリドンの変性物；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロースなどのセルロース及びカチオン化ヒドロキシエチルセルロース等のセルロースの変性物；ポリエステル、ポリアクリル酸（エステル）、メラミン樹脂、或いはこれらの変性物、ポリエステルとポリウレタンの共重合体等の合成樹脂、また、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、でんぷん、カチオン化でんぷん、アラビアゴム、アルギン酸ソーダなどの天然樹脂を挙げること



（但し、R1、R2、R4、R5は水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基、R3はフェニル基、ナフチル基、ベンジル基又はフェネチル基、R6は主鎖が炭素原子数10以上30以下のアルキル基、Xは塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンからなるハロゲンイオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオンからな

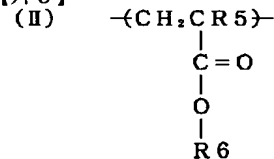
ができるが、これらに限定されるものではない。これらの水溶性樹脂の中でも、発色性、インク吸収性の観点から、ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アセタール変性ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエステルとポリウレタンの共重合体の少なくとも1種がとりわけ、好ましく用いられる。

【0024】また水分散性樹脂としては、ポリ酢酸ビニル、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステル系重合体、酢酸ビニルー（メタ）アクリル酸（エステル）共重合体、ポリ（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド系共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、エチレンープロピレン共重合体、ポリビニルエーテル、シリコーンーアクリル系共重合体など多数列举することができるが、もちろんこれらに限定されるものではない。また、N-メチロールアクリルアミドなどの単位を含む共重合体で、自己架橋性を持つものでも良い。そして、これら水性樹脂の複数を同時に用いることも可能である。

【0025】次に、本発明で使用する第二の化合物であるカチオン性化合物は、下記に示す構造単位（I）及び（II）を必須成分として含むものである。但し、下記に示す構造単位（I）及び（II）を必須成分として含むものであれば、他の構造単位を更に含んでもよい。

【0026】

【外3】











るアルキル硫酸イオン、アルキル或いはアリールスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す）

【0027】このカチオン性化合物の好ましい具体例を以下に示す。

【0028】

【外1】

	R1	R2	R3	R4	R5	R6
例1	H	CH ₃		CH ₃	H	C ₁₅ H ₂₇
例2	H	CH ₃		CH ₃	H	C ₁₂ H ₂₅
例3	CH ₃	CH ₃		CH ₃	H	C ₁₅ H ₂₇
例4	CH ₃	CH ₃		CH ₃	H	C ₁₂ H ₂₅
例5	H	CH ₃		CH ₃	CH ₃	C ₁₅ H ₂₇
例6	H	CH ₃		CH ₃	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅
例7	CH ₃	CH ₃		CH ₃	CH ₃	C ₁₅ H ₂₇
例8	CH ₃	CH ₃		CH ₃	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅

【0029】本発明で使用するカチオン性化合物が従来のカチオン性化合物と比べて大きく異なる点は、

1) 4級化されている窒素原子に芳香族環を持つ官能基を有していること、及び

2) 主鎖が炭素数10以上30以下のアルキル基を有していること、の2点が挙げられる。

【0030】本発明で使用するカチオン性化合物が、画像保存性、耐光性及び発色性の3つの特性に共に優れる理由は定かではないが、染料が4級化されたカチオン部とイオン結合して形成された会合体の周囲に芳香族環や主鎖が炭素数10以上30以下のアルキル基といった疎水部が存在すること、あるいは芳香族環や主鎖が炭素数10以上30以下のアルキル基が立体障害となることによって染料が湿度の影響を受けにくくなり、染料が解離しにくくなるため画像保存性が向上すると考えられる。さらに、発色性が低下しない理由は、染料とカチオン性化合物がイオン結合した際に、芳香族環や主鎖が炭素数10以上30以下のアルキル基が立体障害となるため大きな高分子錯体を形成しにくくなり、染料の集合状態が変化せず、染料固有の光の吸収スペクトルが変化しないため、本来染料が持つ色相と大きくかけ離れたり、暗く沈んだ鮮明性に劣る画像にはならないものと考えられる。

【0031】カチオン性化合物中の構造単位(I)の占める割合は重量基準で60%以上95%以下であり、且

つ構造単位(II)の占める割合が重量基準で5%以上40%以下であることが好ましく、より好ましくは、構造単位(I)の占める割合が70%以上95%以下であり、且つ構造単位(II)の占める割合が5%以上30%以下、さらに好ましくは、構造単位(I)の占める割合が75%以上95%以下であり、且つ構造単位(II)の占める割合が5%以上25%以下の範囲にあることが好ましい。

【0032】カチオン性化合物の重量平均分子量は、10000以上50000以下であることが好ましい。より好ましくは、10000以上20000以下、さらに好ましくは10000以上10000以下の範囲にあることである。かかる重量平均分子量が、10000未満である場合には、成膜性が低く、成膜した際にも塗膜がべたついたりする。また、重量平均分子量が、50000より大きい場合には、成膜性は何ら問題ないが、インク吸収性が低下し、水性樹脂と混合した際のインク吸収性の低下要因となる。

【0033】上記のカチオン性化合物の中でも、とりわけ、R3がベンジル基であり、R6が主鎖の炭素原子数が12~18の長鎖アルキル基である化合物が好ましい。

【0034】本発明における水性樹脂とカチオン性化合物の併用割合は、水性樹脂100重量部に対して、カチオン性化合物が1重量部以上40重量部以下、好ましく

は5重量部以上30重量部以下、さらに好ましくは5重量部以上25重量部以下であることが好ましい。

【0035】本発明における水性樹脂とカチオン性化合物を混合する際、水性樹脂とカチオン性化合物の併用割合が100/1より水性樹脂の方が多い場合には、カチオン性化合物を添加しただけの効果が得られず、画像保存性の点で十分な効果が得られない。また、水性樹脂とカチオン性化合物の併用割合が100/40よりカチオン性化合物の方が多い場合には、耐光性の点で十分な効果が得られない。さらに、インク吸収性が低下し、ベタ均一性が低下し、異色間の境界にじみが発生しやすくなる。

【0036】画像保存性を一層、向上させる目的で、上記のカチオン性化合物以外の別のカチオン性化合物を本発明の目的達成を妨げない範囲においてさらに含有させてもよい。

【0037】このようなカチオン性化合物は、分子内にカチオン性部分を含むものであれば特に限られるものではない。

【0038】本発明による構成では、本発明を特徴づけるカチオン性化合物以外のカチオン性化合物は必須成分ではなく、あくまで補助的な役割を示すものである。

【0039】さらに、インク受容層の親水性を調整する手段としてメチロール化メラミン、メチロール化尿素、メチロール化ヒドロキシプロピレン尿素、イソシアネート等の架橋剤を含んでもよい。

【0040】また、インク受容層の組成物には本発明の目的達成を妨げない範囲において各種添加剤を併用することができる。これらの添加剤の具体的な一例としては、各種界面活性剤、各種フィラー、染料固着剤（耐水化剤）、消泡剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、分散剤、粘度調整剤、pH調整剤、防カビ剤、可塑剤が挙げられる。これらの添加剤については従来公知の化合物から目的に応じて任意に選択すればよい。そしてこれらの複数を同時に用いることも可能である。

【0041】本発明で使用する記録媒体の基材としては、上質紙、中質紙、アート紙、ボンド紙、再生紙、バライタ紙、キャストコート紙、ダンボール紙、レジンコート紙などの紙や、ポリエチレンテレフタレート、ジアセテート、トリアセテート、セロハン、セルロイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのプラスチックからなるフィルム、もしくは、板、ガラス板あるいは、木綿、レーヨン、アクリル、絹、ポリエステルなどの布を使用できるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0042】前記基材の表面が滑らかなものであっても、凹凸のついたものであっても良いし、透明、半透明、不透明のいずれであっても良い。また、これら前記基材の中より2種類以上を互いに張り合わせたものであ

っても良い。さらに、印字面の反対側にマット層、剥離粘着層などを設けても良い。また、印字後、印字面に粘着層などを設けてもよい。記録媒体の記録目的、記録画像の用途、あるいはその上部に被覆される組成物との密着性などの諸条件に応じて上記基材の中から適宜選択される。

【0043】本発明の記録媒体を作成するに当たっては、まず前記組成物を、必要により他の添加剤と共に、水あるいはアルコール、多価アルコール類、または他の適当な有機溶媒に溶解、または分散し、塗工液を調整する。

【0044】得られた塗工液を、例えば、ロールコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、ゲートロールコート法、バーコート法、サイズプレス法、スプレーコート法、グラビアコート法、カーテンコート法などにより基材表面に塗工する。その後、例えば熱風乾燥炉、熱ドラムなどを用いて乾燥し、本発明の記録媒体が得られる。さらに必要に応じてインク受容層の表面の平滑化或は表面強度を上げるためにスーパーカレンダー処理などを施してもよい。

【0045】インク受容層の塗工量としては総量として0.2~50g/m²、より好ましくは1~30g/m²の範囲内である。又、塗工量が0.2g/m²に満たない場合には、インク受容層を設けなかった場合に比べて塗料の発色性、インクの吸収容量、インク定着性の点で効果が不十分であり、一方、50g/m²を越えて設けた場合には特に、低温低湿環境下に於けるカールの発生が著しい。塗工量を厚さで表した場合の塗工量は0.5~50μmの厚みになる範囲が好適である。

【0046】以上説明した記録媒体にインクジェット記録を行って画像を形成する場合に使用するインクそれ自体は、公知のものが使用可能である。

【0047】記録剤としては直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素に代表される水溶性染料、さらに分散性染料、顔料が使用可能である。

【0048】このような水溶性染料あるいは分散性染料、顔料は、従来のインク中において一般には約0.1~20重量%を占める割合で使用されており、本発明においてもこの割合と同様でよい。

【0049】本発明に用いる水系インクに使用する溶媒は、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。

【0050】前記の記録媒体に上記のインクを付与して記録を行う方法としては、好ましくはインクジェット記録方法であり、該方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、記録媒体にインクを付与し得る方式であればいかなる方式でもよい。特に、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用

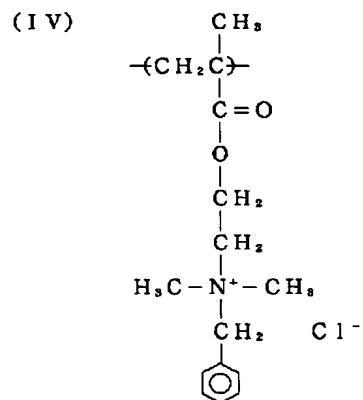
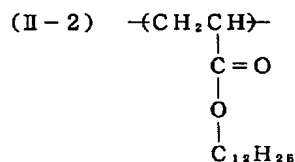
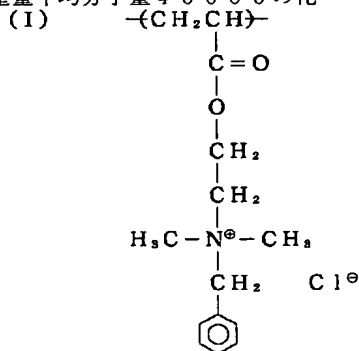
を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。尚、文中、部または%とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

【0052】実施例及び比較例で使用するカチオン性化合物(a)～(e)は、従来公知の方法で合成した。

【0053】カチオン性化合物(a)…下記構造(I) 90%と(II-1) 10%よりなり、重量平均分子量40000の化合物、
カチオン性化合物(b)…下記構造(I) 80%と(II-1) 20%よりなり、重量平均分子量40000の化



【0055】実施例1

ポリビニルアルコール(商品名:PVA217、(株)クラレ製、重合度1700、鹸化度約88モル%)100重量部、カチオン性化合物(a)10重量部からなる組成物を混合し、調整した塗工液をワイヤーバーを用いて、レジコート紙(商品名:RCグロリアマニラ、五

合物、

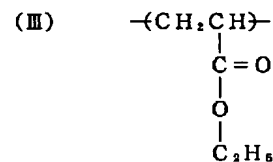
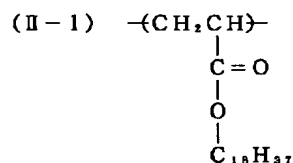
カチオン性化合物(c)…下記構造(I) 90%と(II-2) 10%よりなり、重量平均分子量40000の化合物、

カチオン性化合物(d)…下記構造(I) 50%と(III) 50%よりなり、重量平均分子量20000の化合物

カチオン性化合物(e)…特開平8-108618号公報の実施例1で開示されている方法により合成した下記構造(IV)に示すカチオン性樹脂(重量平均分子量150000)

【0054】

【外4】



條製紙株式会社製)に乾燥後の塗布厚が10μmになるように塗布した後、100℃にて3分間乾燥して、記録媒体を調製した。

【0056】実施例2

実施例1において用いたポリビニルアルコールをカチオン変性ポリビニルアルコール(商品名:CM-318、

(株) クラレ製、重合度 1700、鹸化度約 88 モル %) に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0057】実施例 3

実施例 1 において用いたポリビニルアルコールをアセタール変性ポリビニルアルコール (商品名: KW-1、積水化学工業 (株) 製) に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0058】実施例 4

実施例 1 において用いたポリビニルアルコールをウレタン樹脂 (商品名: ハイドラン HM-940、大日本インキ化学工業 (株) 製) 50 重量部とポリビニルアルコール (商品名: PVA217、(株) クラレ製、重合度 1700、鹸化度約 88 モル %) 50 重量部に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0059】実施例 5

実施例 1 におけるポリビニルアルコールとカチオン性化合物 (a) の併用割合を、ポリビニルアルコール 100 重量部に対してカチオン性化合物 (a) 20 重量部に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0060】実施例 6

実施例 1 におけるポリビニルアルコールとカチオン性化合物 (a) の併用割合を、ポリビニルアルコール 100 重量部に対してカチオン性化合物 (a) 30 重量部に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0061】実施例 7

実施例 1 におけるポリビニルアルコールとカチオン性化合物 (a) の併用割合を、ポリビニルアルコール 100 重量部に対してカチオン性化合物 (a) 5 重量部に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0062】実施例 8

実施例 1 において、基材を透明 PET (商品名: メリネックス 535、I. C. I. 社製、厚さ 100 μ m) に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0063】実施例 9

実施例 1 において、カチオン性化合物 (a) をカチオン性化合物 (b) に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0064】実施例 10

実施例 1 において、カチオン性化合物 (a) をカチオン性化合物 (c) に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0065】比較例 1

実施例 1 において、カチオン性化合物 (a) を使用せず、ポリビニルアルコール (商品名: PVA217、(株) クラレ製、重合度 1700、鹸化度約 88 モル %) のみとした他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0066】比較例 2

実施例 1 におけるポリビニルアルコールとカチオン性

化合物 (a) の併用割合を、ポリビニルアルコール 100 重量部に対してカチオン性化合物 (a) 0.5 重量部に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0067】比較例 3

実施例 1 におけるポリビニルアルコールとカチオン性化合物 (a) の併用割合を、ポリビニルアルコール 100 重量部に対してカチオン性化合物 50 重量部に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0068】比較例 4

実施例 1 において、カチオン性化合物 (a) をカチオン性化合物 (d) に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0069】比較例 5

実施例 1 において、カチオン性化合物 (a) をカチオン性化合物 (e) に代えた他は実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0070】比較例 6

実施例 1 において、カチオン性化合物 (a) に代えて、ポリアリルアミン塩酸塩 (商品名: PAA-HCl-10L、日東紡績製) を用いた他は、実施例 1 と同様に記録媒体を調製した。

【0071】次に、上記の記録媒体に対して、下記組成のインクを用いて、熱エネルギーによりインクを発泡させてインクを吐出させるバブルジェット方式のインクジェット記録装置により下記条件でカラー記録を行った。

【0072】インク組成: ブラック

C. I. ダイレクトブラック 19	3 部
グリセリン	6 部
エチレングリコール	5 部
イソプロピルアルコール	3 部
尿素	5 部
水	78 部

このインクの表面張力は約 45 dyne/cm であった。

【0073】インク組成: イエロー、シアン、マゼンタ

染料	4 部
グリセリン	7 部
チオジグリコール	7 部
尿素	7 部
アセチレングリコール	1.5 部
水	73.5 部

このインクの表面張力は約 35 dyne/cm であった。

【0074】

染料: イエロー; C. I. ダイレクトイエロー 86
シアン; C. I. ダイレクトブルー 199
マゼンタ; C. I. アシッドレッド 23

記録条件

吐出周波数: 6.25 KHz

吐出液滴の量: 40 pl

記録密度：720 dpi（主走査方向）×360 dpi
（副走査方向）

最大単色インク付与量：14 nl/mm²

搬送方法：ASF（オートシートフィーダー）

得られたカラープリントサンプルについて、以下の項目について評価を行った。その評価結果を表1に示す。

【0075】透明性基材の評価は、透過型プロジェクターM4000（住友スリーエム社製）にて投影し、投影された画像で評価した。

【0076】（評価項目）

（1）画像品位

目視にて、ベタ均一性、異色境界にじみの2点を評価した。評価画像として、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルーの横縞模様（2cm×15cm/1ライン）を作成したものを使用した。ピーディングなどの色ムラがなく、ベタの均一性に優れ、異色境界部にじみが発生していないものを○、ピーディングなどの色ムラが発生し、ベタの均一性に劣り、異色境界部にじみが発生しているなど著しく画像品位の悪いものを×、それらの中位のものを△とした。

【0077】（2）発色性

目視にて評価した。評価画像として、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルーの正方形（3cm×3cm）を作成したものを使用した。カチオン性化合物の未添加品と比べ発色の異なるものを○、著しく発色の異なるものを×、それらの中位のものを△とした。

【0078】（3）画像保存性

画像の保存性は、それぞれの記録媒体に対して上記の記録装置を用いて印字した画像を30℃/80%RHの環境下に7日間保管した後に、保存前の画像と比較評価した。評価画像として、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルーの正方形（3cm×3cm）の中に0.3mmの白色の抜き線を作成したものを使用した。保存前の画像に比べ、インクの溢れ、滲み出し、画質が著しく劣っているものを×、保存前の画像に対して変化の認められないものを◎、若干インクの滲み出しが発生しているものを○、それらの中位のものを△とした。

【0079】（4）耐光性

アトラスフェードメーター（東洋精機）を用いて、キセノンランプで30時間照射後、試験前後の印字物を比較した。試験前後のブラック、シアン、マゼンタ、イエローの画像濃度を測定し、残存率を求め比較した。評価画像として、ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの正方形（3cm×3cm）を作成したものを使用した。残存率が、1色でも50%未満となったものを×、全色80%以上のものを○、それ以外のものを△とした。

【0080】

【表1】

表 1

	画 像 品 位		発色性	画像保存性	耐光性
	ベタ均一性	異色境界しみ			
実施例1	○	○	○	◎	○
実施例2	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	◎	○
実施例4	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	◎	○
実施例6	○	○	○	◎	○
実施例7	○	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	◎	○
実施例9	○	○	○	◎	○
実施例10	○	○	○	◎	○
比較例1	○	○	○	×	○
比較例2	○	○	○	×	○
比較例3	×	×	×	○	×
比較例4	○	○	○	×	△
比較例5	○	○	△	×～△	○
比較例6	○	○	×～△	×	△

【0081】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、インク吸収性に優れ、光学濃度が高く、高精細な画像の

形成が可能であり、特に印刷画像を高温高湿環境下に長時間放置しても変質せず画像の保存安定性にも優れ、耐光性にも優れた理想的な要求性能をもった記録媒体を提

供することが可能となった。